

CONDUCTIVE COMPOSITION AND FLEXIBLE CONDUCTIVE MATERIAL**Publication number:** JP2002140930**Publication date:** 2002-05-17**Inventor:** UZAWA MASASHI; SAITO TAKASHI**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO**Classification:**

- international: *C08F2/44; C08F265/02; C08L29/04; C08L51/00; C08L65/00; C08L71/02; C08L79/00; C08L101/00; C08L101/14; H01B1/12; H01B1/20; H01B5/14; H01B5/14; C08F2/44; C08F265/00; C08L29/00; C08L51/00; C08L65/00; C08L71/00; C08L79/00; C08L101/00; H01B1/12; H01B1/20; H01B5/14; H01B5/14; (IPC1-7): H01B1/20; C08F2/44; C08F265/02; C08L29/04; C08L51/00; C08L65/00; C08L71/02; C08L79/00; C08L101/00; C08L101/14; H01B1/12; H01B5/14*

- european:**Application number:** JP20000334720 20001101**Priority number(s):** JP20000334720 20001101**Report a data error here****Abstract of JP2002140930**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive composition having satisfactory flexibility, excellent stability when blending and storing, and satisfactory transparency, smoothness, and electric conductivity and provide a flexible conductive material preventing the reduction of electric conductivity due to a crack even if a soft basic material is expanded, shrunk, and deformed. **SOLUTION:** The conductive composition containing water soluble conductive polymer having a sulfonic acid group and/or carboxyl group, vinyl polymer emulsion B having a glass-transition temperature of 40 deg.C or less, and solvent and the flexible conductive material on which the conductive composition is applied are provided.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

05p-17766
(0A:06.5.29 3/100)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-140930

(P2002-140930A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマト* (参考)
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20	A 4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
265/02		265/02	4 J 0 2 6
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	B 5 G 3 0 1
51/00		51/00	5 G 3 0 7
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-334720 (P2000-334720)

(22) 出願日 平成12年11月1日 (2000.11.1)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 鶴澤 正志

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 齋藤 隆司

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性組成物、及び柔軟性導電体

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性が良好かつ、配合時、保存時の安定性に優れ、透明性、平滑性、導電性等の良好な導電性組成物、及び柔軟な基材を伸縮、変形してもクラックによる導電性低下を生じない柔軟性導電体を提供する。

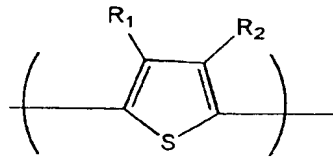
【解決手段】 スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー、ガラス転移温度が40℃以下であるビニル系重合体エマルジョン (B)、及び溶媒を含む導電性組成物、並びに該導電組成物を塗布した柔軟性導電体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基及び またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー（A）、ガラス転移温度が40℃以下であるビニル系重合体エマルジョン（B）、及び溶媒（C）を含むことを特徴とする導電性組成物。

【請求項2】 導電性組成物が界面活性剤（D）を含むことを特徴とする請求項1記載の導電性組成物。

【請求項3】 導電性組成物がポリビニルアルコール（E）を含むことを特徴とする請求項1または2記載の導電性組成物。



(1)

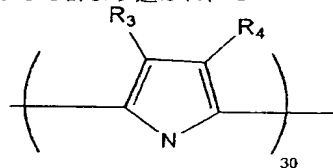
（上記式中R₁～R₂は各々独立に、H、-SO₃⁻、-SO₃H、-R₃₅SO₃⁻、-R₃₅SO₃H、-OCH₃、-CH₃、-C₂H₅、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R₃₅)₂、-NHCO-R₃₅、-OH、-O⁻、-SR₃₅、-OR₃₅、-OCO-R₃₅、-NO₂、-COO⁻、-R₃₅COO⁻、-COOH、-R₃₅COOH、-COOR₃₅、-COR₃₅、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、こ

【請求項4】 ガラス転移温度が40℃以下であるビニル系重合体エマルジョン（B）が、酸性基含有ビニル重合体（F）を塩基性化合物を用いて溶解または分散させた溶剤中にて、ビニル重合性単量体（G）を乳化重合して得られるエマルジョンであり、かつ前記酸性基含有ビニル重合体（F）が、固形分酸価50～200mg KOH/g、質量平均分子量5000～50000の範囲であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の導電性組成物。

【請求項5】 水溶性導電性ポリマー（A）が、
【化1】

こで、R₃₅は炭素数C₁～C₂₄のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、R₁、R₂の内少なくとも一つが-SO₃⁻、-SO₃H、-R₃₅SO₃⁻、-R₃₅SO₃H、-COOH、-COO⁻、-R₃₅COO⁻及び-R₃₅COOHからなる群より選ばれる基である。）

【化2】

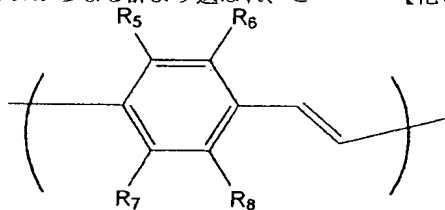


(2)

（上記式中R₃、R₄は各々独立に、H、-SO₃⁻、-SO₃H、-R₃₅SO₃⁻、-R₃₅SO₃H、-OCH₃、-CH₃、-C₂H₅、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R₃₅)₂、-NHCO-R₃₅、-OH、-O⁻、-SR₃₅、-OR₃₅、-OCO-R₃₅、-NO₂、-COO⁻、-R₃₅COO⁻、-COOH、-R₃₅COOH、-COOR₃₅、-COR₃₅、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、こ

こで、R₃₅は炭素数C₁～C₂₄のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、R₃、R₄のうち少なくとも一つが-SO₃⁻、-SO₃H、-R₃₅SO₃⁻、-R₃₅SO₃H、-COOH、-COO⁻、-R₃₅COO⁻及び-R₃₅COOHからなる群より選ばれる基である。）

【化3】



(3)

（上記式中R₅～R₈は各々独立に、H、-SO₃⁻、-SO₃H、-R₃₅SO₃⁻、-R₃₅SO₃H、-OCH₃、-CH₃、-C₂H₅、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R₃₅)₂、-NHCO-R₃₅、-O

H、-O⁻、-SR₃₅、-OR₃₅、-OCO-R₃₅、-NO₂、-COO⁻、-R₃₅COO⁻、-COOH、-R₃₅COOH、-COOR₃₅、-COR₃₅、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、こ

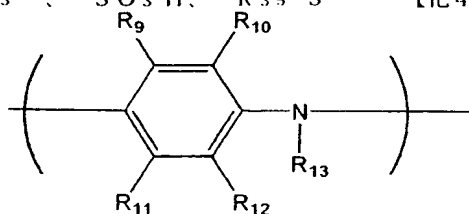
3

4

ここで、 R_{35} は炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{S}$

O_3^- 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれる基である。）

【化4】



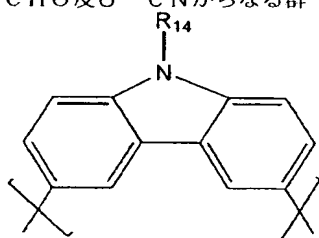
(4)

(上記式中 $R_9 \sim R_{13}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群

20

より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 $R_9 \sim R_{13}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれる基である。）

【化5】



(5)

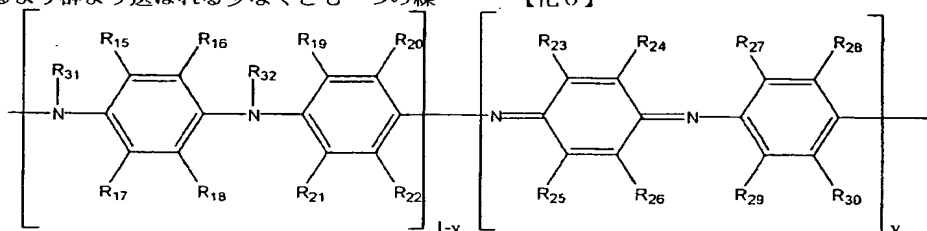
(上記式中 R_{14} は $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{36}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{36}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 及び $-\text{R}_{36}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{36} は炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。) からなるより群より選ばれる少なくとも一つの繰

30

り返し単位をポリマー全体の繰り返し単位中に 20 ~ 100% 含み、且つ、分子量が 2000 ~ 100 万であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の導電性組成物。

【請求項6】 水溶性導電性ポリマー (A) が、

【化6】



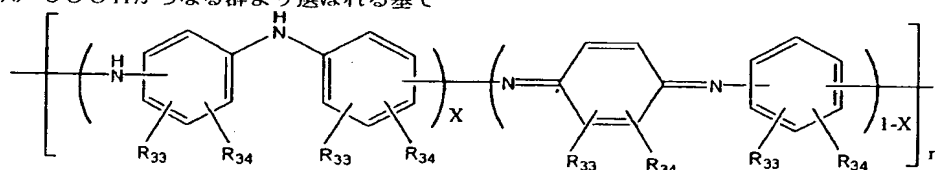
(6)

(上記式中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $R_{15} \sim R_{32}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及

50

$\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及

び-CNからなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数 $C_1 \sim C_{21}$ のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 $R_{15} \sim R_{32}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-COO^-$ 、 $-R_{35}COO^-$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれる基で



(7)

(上記式中 R_{33} は、スルホン酸基、カルボキシル基、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基を示し、 R_{34} はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 iso -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 iso -プロポキシ基、 sec -プロポキシ基、 $tert$ -プロポキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれる1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。)であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の導電性組成物。

【請求項8】 スルホン酸基および、またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(A)、ガラス転移温度が $40^\circ C$ 以下であるビニル系重合体エマルジョン(B)及び溶剤(C)を含む導電性組成物を基材に塗布することにより形成される透明導電性高分子膜を有する柔軟性導電体。

【請求項9】 透明導電性高分子膜が界面活性剤(D)を含有するものである請求項8記載の柔軟性導電体。

【請求項10】 透明導電性高分子膜がポリビニルアルコール(E)を含有するものである請求項8または9記載の柔軟性導電体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性組成物および、該導電性組成物から形成された導電体に関する。さらに詳しくは、柔軟且つ多孔性の基材に良好に塗布可能で、得られた導電体が下地基材の伸縮により破壊されずに導電性を保持する高い柔軟性を有し、配合時、保存時の安定性に優れ、透明性、平滑性、導電性等の良好な導電体を形成し得る導電性組成物及びそれを用いた柔軟性導電体に関するものである。

【0002】本発明の導電性組成物は、各種帯電防止

ある。)で表される繰り返し単位をポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含み、且つ、質量平均分子量が2000～100万であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の導電性組成物。

【請求項7】 水溶性導電性ポリマー(A)が

【化7】

剤、コンデンサー、電池、EMIシールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上等に適用可能である。特に、本発明の導電性組成物から得られる導電体は、導電性の湿度依存性が少なく柔軟性が高いため、柔軟な基材の帯電防止剤への適用が優れている。帯電防止剤としての具体的用途としては、包装材料、磁気カード、磁気テープ、磁気ディスク、写真フィルム、印刷材料、導電性ロール、離形フィルム、ヒートシールテープ・フィルム、ICトレイ、ICキャリアテープ及びカバーテープなどが挙げられる。

【0003】

【従来の技術】プラスチック類への静電気障害解消のための手段として、導電性プライマーや帯電防止剤等を用いてプラスチック類に導電性を付与する方法が一般的に用いられている。従来の導電成分としては、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯塩、ポリアニリンなどの導電性ポリマー、金属系粉末やカーボン粉末、界面活性剤を用いたもの、及びこれらの成分と高分子化合物とを組み合わせたものが知られている。また、導電体としては、前記組成物からなる導電性塗料を用いて基材上に導電膜を形成した導電体が知られている。例えば、導電性プライマーでは、非導電体表面を導電化するために、プライマー中に導電性のフィラーや導電性添加剤を添加している。

【0004】導電性フィラーとしては、具体的には、導電性カーボン、銀、ニッケル、アルミニウム等を用いるプラスチック用導電性プライマー組成物(特開昭58-76266号公報、特開昭61-218639号公報、特開平2-120373号公報、特開平2-194071号公報)が提案されているが、これらのプラスチック用導電性プライマー組成物は導電性フィラーを分散させているため、貯蔵中に導電性フィラーと樹脂成分とが分離、凝集するおそれがあり保存安定性が悪いと言う欠点があった。また、これらの導電性フィラーを用いる導

電性プライマーは一般的に高価格であり、さらに実用上必要な導電性を得るためには膜厚を厚くする必要もあり、工業的にはコスト面で問題を有する。

【0005】導電性を付与する添加剤として安価な界面活性剤を用いる方法(特開平3-4970号公報)も提案されているが、環境によって導電性が変化し、特に湿度の低い環境下では導電性が著しく低下するという問題を有する。また、現在使用されている導電性プライマーや帯電防止剤の多くは有機溶剤系であり、環境、安全性などの問題から水系への代替が求められている。

【0006】これらの課題を解決するために、本発明者らは導電性被覆用樹脂組成物(特開平11-185523号公報)を考案した。該組成物は水溶性導電性高分子からなる水系導電性組成物であり、特定のノニオン系界面活性剤を用いることにより配合安定性、導電性、透明性が良好な導電性組成物が得られる。しかし、該組成物においても樹脂発泡体のような多孔性且つ柔軟な基材に塗布した場合は、基材の伸縮により形成された導電膜にクラックが発生し導電パスが切断され、導電性が消失することがあるため、柔軟な基材に塗布可能で、良好な接

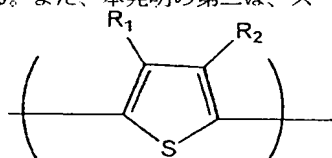
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、柔軟性が良好且つ、配合時、保存時の安定性に優れ、透明性、平滑性、導電性等の良好な導電体を形成し、特にエラストマー等の柔軟な基材に導電体を形成した後に基材を伸縮させてもクラックによる導電性低下を生じない導電性組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの従来技術の問題点を解決すべく、導電性組成物について鋭意検討した結果、特定の構造の水溶性導電性ポリマーと特定の物性のビニル重合体の組み合わせにより、柔軟性基材に適した導電性組成物が得られることを見いだし、本発明に至ったものである。

【0009】すなわち、本発明の第一は、スルホン酸基及び またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(A)、ガラス転移温度が40℃以下のビニル系重合体エマルジョン(B)、溶媒(C)を含むことを特徴とする導電性組成物にある。また、本発明の第二は、ス



(上記式中R₁～R₂は各々独立に、H、-SO₃⁻、-SO₃H、-R₃₅SO₃⁻、-R₃₅SO₃H、-OCH₃、-CH₃、-C₂H₅、-F、-Cl、-B

ルホン酸基および またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(A)、ガラス転移温度が40℃以下であるビニル系重合体エマルジョン(B)及び溶媒(C)を含む導電性組成物を基材に塗布することにより形成される透明導電性高分子膜を有する柔軟性導電体にある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の導電性組成物及び柔軟性導電体について詳細に説明する。本発明で用いる水溶性導電性ポリマー(A)は、スルホン酸及び またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーであれば、特に限定されないが、具体的には、特開昭61-197633号公報、特開昭63-39916号公報、特開平1-301714号公報、特開平4-268331号公報、特開平4-32848号公報、特開平4-328181号公報、特開平6-145386号公報、特開平5-504153号公報、特開平5-503953号公報、特開平6-56987号公報、特開平5-226238号公報、特開平5-178989号公報、特開平6-293828号公報、特開平7-118524号公報、特開平6-32845号公報、特開平6-87949号公報、特開平6-256516号公報、特開平7-41756号公報、特開平7-48436号公報等に表示される水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

【0011】さらに具体的には可溶性導電性ポリマー

(A)としては、無置換及び置換されたフェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン及びカルバゾリレンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を繰り返し単位として含むπ共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、スルホン酸基及び またはカルボキシル基、あるいはスルホン酸基及び またはカルボキシル基で置換されたアルキル基若しくはエーテル結合含むアルキル基を有している水溶性導電性ポリマーが挙げられる。この中でも特にチエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン、フェニレンビニレン、カルバゾリレン、イソチアナフテンを含む骨格を有する水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

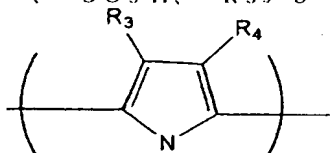
【0012】好ましい水溶性導電性ポリマー(A)としては、

【化8】

(1)

r、-I、-N(R₃₅)₂、-NHCOR₃₅、-OH、-O⁻、-SR₃₅、-OR₃₅、-OCO R₃₅、-NO₂、-COO⁻、-R₃₅COO⁻、-

COOH、 $-R_{35}$ COOH、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 R_1 、 R_2 の内少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}S$



(2)

(上記式中 R_3 、 R_4 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COO^-$ 、 $-R_{35}COO^-$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、こ

O_3^- 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-COO^-$ 、 $-R_{35}COO^-$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれる基である。)

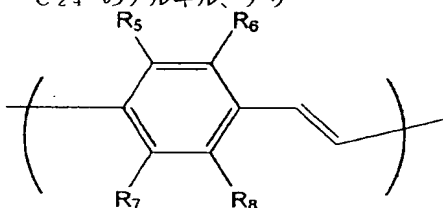
【0013】

【化9】

ルまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 R_3 、 R_4 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-COO^-$ 、 $-R_{35}COO^-$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれる基である。)

【0014】

【化10】



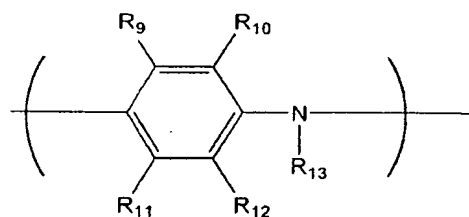
(3)

(上記式中 $R_5 \sim R_8$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COO^-$ 、 $-R_{35}COO^-$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、こ

ルまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-COO^-$ 、 $-R_{35}COO^-$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれる基である。)

【0015】

【化11】

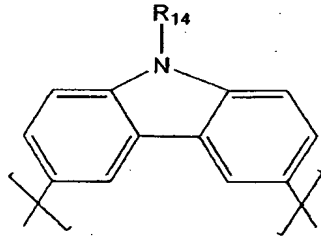


(4)

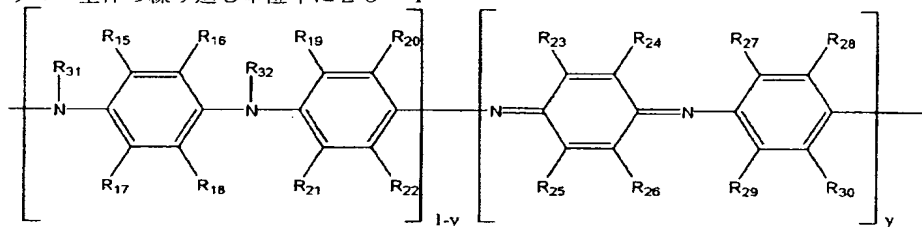
(上記式中 $R_9 \sim R_{13}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-O$

COR_{35} 、 $-NO_2$ 、 $-COO^-$ 、 $-R_{35}COO^-$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレ

ン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 $R_9 \sim R_{13}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$



(上記式中 R_{14} は $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{36}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{36}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 及び $-\text{R}_{36}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{36} は炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。) からなるより群より選ばれる少なくとも一つの繰り返し単位をポリマー全体の繰り返し単位中に20~1



(上記式中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $R_{15} \sim R_{32}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、且つ、 $R_{15} \sim R_{32}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COO}^-$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれる基である。) で表される繰り返し単位をポリマー全体の繰

りからなる群より選ばれる基である。)

【0016】

【化12】

(5)

00%含み、且つ、分子量が2000~100万であることを特徴とする請求項1~4の何れか1項に記載の導電性組成物。

【0017】上記の導電性ポリマーのうち、下記一般式(6)、

【化13】

(6)

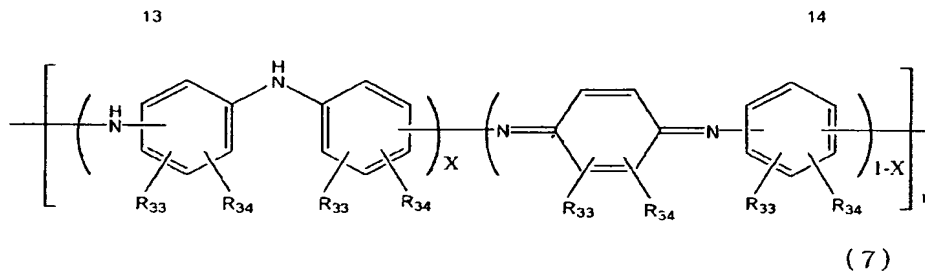
返し単位の総数中に20~100%含む水溶性導電性ポリマーがより好ましく用いられる。

【0018】ここで芳香環の総数に対するスルホン酸基及びカルボキシル基の含有量が50%以上の水溶性導電性ポリマーは、溶解性が非常に良好なため好ましく用いられ、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%のポリマーが用いられる。

【0019】また、芳香環に付く置換基は、導電性及び溶解性の面から電子供与性基が好ましく、具体的にはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等が好ましく特にアルコキシ基を有する可溶性導電性ポリマーが最も好ましい。

【0020】これらの組み合わせの中でも下記一般式(7)、

【化14】



(上記式中 R_{33} は、スルホン酸基、カルボキシル基、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基を示し、 R_{34} はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i so-ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれる1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。)で表される水溶性導電性ポリマーが最も好ましく用いられる。

【0021】水溶性導電性ポリマー(A)の製造方法としては既知の方法を用いればよく、特に限定はされないが、例えば、チエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン等の骨格を有する複素環化合物、アニリン化合物等の重合性単量体を化学酸化法、電解酸化法などの各種合成法により重合させて得られるポリマーを用いることができる。例えば本発明者らが提案した特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報に記載の合成方法が適用される。

【0022】本発明で用いる水溶性導電性ポリマーに含有される酸性基は、導電性向上の観点から少なくともその一部が遊離酸型であることが望ましい。また、本発明で用いる水溶性導電性ポリマーの質量平均分子量は、GPCのポリエチレングリコール換算で、2000以上のものが導電性、成膜性及び膜強度が優れており好ましく用いられ、質量平均分子量3000以上、100万以下のものがより好ましく、5000以上、50万以下のものが更に好ましい。ここで、質量平均分子量が2000以下のポリマーでは、溶解性には優れるが、導電性及び成膜性が不足することがあり、質量平均分子量が100万以上のものでは、導電性は優れているが、溶解性が不十分なことがある。

【0023】本発明で用いられるビニル系重合体エマルション(B)は、重合体のガラス転移温度が40℃以下であれば特に限定されないが、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 i -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸 n -ラウリル、メタクリル酸 n -ステアリル、メタクリル酸シク

ロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 i -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 n -ラウリル、アクリル酸 n -ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等のメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有ビニル重合性単量体、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル重合性単量体、メタクリルアミド、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド基含有ビニル単量体、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ソルビン酸等のカルボキシル基含有ビニル重合性単量体、アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル重合性単量体などから選ばれた1種以上の単量体(以下、ビニル重合性単量体(G)と言う。)を含む重合体または共重合体でガラス転移温度が40℃以下のものが用いられる。

【0024】本発明でのガラス転移温度とは、実測値またはFoxの式等の推算式により算出した値を用いることが出来る。本発明においてはビニル系重合体エマルションの重合体ガラス転移温度は40℃以下であり、好ましくは15℃以下である。ここで、ガラス転移温度が40℃を越える場合、得られる導電体の柔軟性が著しく低下し発泡体、エラストマーのような柔軟且つ多孔質な基材に導電体を形成した場合、基材の伸縮により導電体が割れ、導電パスが切断されるため、導電性が消失してしまう。また、重合体のガラス転移温度の下限は実用上は-10℃以上が好ましい。

【0025】本発明で用いられるビニル系重合体エマルション(B)の製造方法としては特に限定はされないが、例えば、溶液重合等で合成したビニル系重合体を溶剤中に乳化分散する方法、ビニル重合性単量体(G)を乳化重合する方法などが挙げられ、この中でも導電性組成物の生産性を考慮すると、乳化重合法で製造するのが好ましい。さらに、上記乳化重合法としては、懸濁重合法により得られた酸性基含有ビニル重合体(F)を塩基性化合物を用いて溶解または分散させた溶媒中に、ビ

ニル重合性単量体 (G) を乳化重合する方法がより好適である。

【0026】上記の乳化重合用の溶剤としては特に限定はされないが、水、または水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、エチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、もしくはN-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類等との混合系が好ましく用いられる。水との混合系で用いる場合は水/有機溶媒=1:100~100:1 (質量比) が好ましい。

【0027】酸性基含有ビニル系重合体 (F) は、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の酸性基含有ビニル重合性単量体と、ビニル重合性単量体 (G) から選ばれた1種以上を含む単量体で構成される。酸性基含有ビニル系重合体 (F) の固形分酸価は、50~200mg KOH/g であることが好ましく、より好ましくは70~150mg KOH/g であり、この範囲において溶解性と耐水性、耐湿性のバランスが特に良好となる。固形分酸価が50mg KOH/g 未満では酸性基含有ビニル系重合体 (F) を塩基性化合物を用いて溶媒 (C) 中に溶解または分散せににくい場合があり、200mg KOH/g を越えると、懸濁重合時の分散安定性が低下する場合があります、共に得られる導電体の耐水性、耐湿性や基材密着性が低下することがある。

【0028】また、酸性基含有ビニル重合体 (F) の質量平均分子量は、5000~50000の範囲であることが好ましく、より好ましくは8000~40000の範囲である。質量平均分子量が5000以下の場合、懸濁重合時の分散安定性が低下する場合があります、得られる導電体の柔軟性が低下することがあり、50000を越えると酸性基含有ビニル重合体 (F) を塩基性化合物を用いて溶剤中に分散または溶解させることが難しくなることがある。

【0029】ビニル系重合体エマルション (B) を製造する際の溶液重合または乳化重合は、公知のラジカル重合開始剤使用し、公知の重合条件で行うことができる。ラジカル重合開始剤は、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化

アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウムまたはロンガリットの組み合わせ、t-ブチルヒドロパーオキシドやクメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化化合物と硫酸水素ナトリウムまたはロンガリットの組み合わせ等に代表されるレドックス系触媒等が挙げられる。

【0030】上記ラジカル重合開始剤の添加量は、通常、ビニル重合性単量体 (G) の全量に対して0.01~10質量%の範囲であるが、重合の進行や反応の制御を考慮に入れると、0.1~5質量%の範囲が好ましい。また、重合開始剤の活性付与のために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム等のキレート化剤を用いることができる。

【0031】また、乳化重合の際には、必要に応じて公知の界面活性剤や連鎖移動剤を使用することができる。界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレン基を含むアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン系界面活性剤、分子中にビニル重合性二重結合を有する反応性界面活性剤等が挙げられる。連鎖移動剤としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物を挙げることができる。

【0032】乳化重合におけるビニル重合性単量体 (G) の仕込み方法は特に限定されず、一括仕込み、滴下、あるいは一部をあらかじめ反応容器に仕込み、残りを滴下する方法など何れの方法を用いても良い。滴下する場合は反応容器中の界面活性剤水溶液にそのまま滴下してもよく、滴下溶液に界面活性剤を加え、予備乳化してから反応容器に滴下しても良い。また、アクリル酸等の酸成分を使用する場合には、乳化重合終了後に中和することにより、エマルションの保存安定性を高めることもできる。

【0033】酸性基含有ビニル重合体 (F) は、公知の開始剤、分散剤、連鎖移動剤を使用し、公知の重合条件で製造される。例えば、開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化化合物が挙げられる。また、連鎖移動剤の具体例としては、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類が挙げられる。

【0034】酸性基含有ビニル重合体 (F) を溶剤中に溶解または分散させるための塩基性化合物としては、特に限定はされないが、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等が好ましく用いられる。

塩基性化合物の使用量は、当該酸性基含有ビニル系重合体（F）中の酸性基に対して0.5～1当量の範囲が好ましい。0.5当量未満の場合は、当該ビニル系重合体（F）が溶剤中に溶解または分散しにくくなり、1当量を超える場合は、ビニル重合性単量体（G）の乳化重合安定性が不良となる場合がある。

【0035】また、酸性基含有ビニル重合体（F）に対するビニル重合性単量体（G）の使用量は、酸性基含有ビニル系重合体（F）100質量部に対して50～300質量部の範囲であることが好ましい。50質量部未満の場合は、本発明の導電性組成物から得られる導電体の導電性が損なわれやすい。300質量部を超える場合は、ビニル重合性単量体（G）の乳化重合安定性が不良となることがある。

【0036】本発明で用いられる溶媒（C）としては、水、または水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、エチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、もしくはN-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類等との混合系が好ましく用いられる。水との混合系で用いられる場合は水 有機溶媒＝1 100～100 1（質量比）が好ましい。

【0037】本発明に用いられる界面活性剤（D）としてはアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等の界面活性剤が用いられるが、ノニオン系の界面活性剤が好ましく用いられ、さらに、HLBが16以上のノニオン系界面活性剤が、導電性組成物の配合時や保存時の安定性を向上させ、得られる導電体の外観を良好にすることからより好ましく用いられる。また、実用上からはHLBの上限は30以下が好ましい。なお、HLBとは、Hydrophilic-Lipophile Balanceの略称であり、界面活性剤等の親水性を示す指標である。

【0038】上記HLBが16以上のノニオン系界面活性剤の具体例としては、HLB値が16以上のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、HLB値が16以上のポリオキシエチレンアルキルエーテル類等が挙げられる。中でもHLBが16以上のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルは、より少量で配合時や保存時の安定性、導電体の外観の改良効果が得られるため特に好ましい。

【0039】本発明に用いられるポリビニルアルコール（E）は、通常のポリビニルアルコールであれば特に

限定されないが、末端にアルキル基を有する変性ポリビニルアルコールが特に好ましく用いられ、導電性組成物の配合時の安定性を向上させ、得られる導電体の外観を良好にするものである。

【0040】末端にアルキル基を有する変性ポリビニルアルコールの具体例としては、末端にアルキル基が導入されたポリビニルアルコールであれば特に限定しないが、末端アルキル基の炭素数が3～20、ポリビニルアルコール主鎖の繰返し単位が100～1000、懸化度が85～100%のものがより少量で配合時や保存時の安定性、導電体外観の改良効果が得られるため特に好ましい。

【0041】これら界面活性剤（D）、ポリビニルアルコール（E）はそれぞれ単独で導電性組成物に用いても効果は得られるが、併用して用いることで、更に大きな導電性組成物配合時の安定性向上効果をしめす。

【0042】次に本発明の導電性組成物の配合方法を具体的に説明する。本発明の導電性組成物の配合方法は特に限定はされないが、例えば、ビニル系重合体エマルション（B）に溶媒（C）を加えた後に、水溶性導電性ポリマー（A）の粉末もしくは溶液を添加する方法、あるいは、あらかじめ界面活性剤（D）及び またはポリビニルアルコール（E）、溶媒（C）を含有させたビニル系重合体エマルション（B）に可水性導電性ポリマー（A）の粉末もしくは溶液を添加する方法などが挙げられる。

【0043】また、界面活性剤（D）のビニル系重合体エマルション（B）への添加方法も特に限定はされず、ビニル系重合体エマルション（B）の製造時に乳化重合用の界面活性剤として添加してもよく、また、乳化重合の終了時に添加しても良い。

【0044】同様に、ポリビニルアルコール（E）のビニル系重合体エマルション（B）への添加方法も特に限定されず、ビニル系重合体エマルション（B）の製造時に乳化重合用の界面活性剤として添加してもよく、また、乳化重合の終了時に添加しても良い。

【0045】本発明に用いられる水溶性導電性ポリマー（A）の質量（a）は、ビニル系重合体エマルション（B）中のビニル系重合体の質量（b）との比率（a）／（b）が、0.05～4の範囲となるように加えるのが好ましく、より好ましくは0.01～3の範囲である。（a）／（b）が0.05未満では得られる導電体の導電性が不良となることがあり、4を越えると導電性組成物の配合時、保存時の安定性が悪くなり得られる導電体の耐水、耐湿性が低下することがある。

【0046】本発明に用いられる溶媒（C）の質量（c）は、水溶性導電性ポリマー（A）の質量（a）との比率（a）／（c）が、0.0001～5の範囲となるように加えるのが好ましい。（a）／（c）の比率が0.0001未満では得られる導電体の導電性が不良と

ることがあり、5を越えると導電性組成物の配合時、保存時の安定性が悪くなり得られる導電体の耐水、耐湿、平滑性が低下することがある。

【0047】本発明の導電性組成物に配合される界面活性剤(D)の質量(d)は、ビニル系重合体エマルジョン(B)中のビニル系重合体の質量(b)との比率

$(d)/(b)$ が、0.001~0.1範囲となるように加えるのが好ましい。 $(d)/(b)$ が0.001未満である場合には、配合時や保存時の安定性が悪くなり、得られる導電体の外観も不良となることがある。0.1を越える場合には、導電体の耐水性や耐湿性に悪影響を与える場合がある。

【0048】同様に、本発明の導電性組成物に配合されるポリビニルアルコール(E)の質量(e)は、ビニル系重合体エマルジョン(B)中のビニル系重合体の質量(b)との比率 $(e)/(b)$ が、0.001~0.1範囲となるように加えるのが好ましい。 $(e)/(b)$ が0.001未満である場合には、配合時や保存時の安定性が悪くなり、得られる導電体の外観も不良となることがあり、0.1を越える場合には、導電体の耐水性や耐湿性に悪影響を与える場合がある。また、上記添加量の範囲で、界面活性剤(D)とポリビニルアルコール(E)を併用することも好ましい。

【0049】導電性組成物を塗工する基材としては、高分子化合物、木材、紙材、セラミックス及びそのフィルム、発泡体、エラストマーまたはガラス板などが用いられる。例えば、高分子化合物及びフィルム、発泡体、エラストマーとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート及びそのフィルム、発泡体、エラストマーなどがある。

【0050】これらの高分子フィルムは、少なくともその一つの面に透明導電性高分子膜を形成させるため、該高分子フィルムの密着性を向上させる目的で上記フィルム表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

【0051】本発明の導電体を形成するのに用いられる導電性組成物は、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に加工される。例えばグラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、スプレー

コーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。基材の表面に加工した後、必要により、室温~250℃で乾燥してもよい。乾燥方法は、常温放置、熱風乾燥、減圧乾燥等、任意の方法を選ぶことができる。

【0052】また、ポリプロピレン等のプラスチック基材に塗布する場合には、導電体の基材密着性向上のために、塩素化ポリオレフィン等の他の樹脂のエマルジョンや水溶性樹脂と混合して用いてもよい。さらに、本発明の導電性組成物には、必要に応じて顔料、消泡剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、レベルリング剤、たれ防止剤、艶消し剤、防腐剤等の各種添加剤を含んでもよい。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を示す。

【0054】製造例1、導電性重合体(A-1)

ポリ(2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン)(A-1)の合成

2-アミノアニソール-4-スルホン酸100mmolを25℃で4mol/Lのアンモニア水溶液に攪拌溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃で12時間さらに攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末15gを得た。この重合体の体積抵抗値は9.0Ω・cmであった。

【0055】製造例2、導電性重合体(A-2)

ポリ(2-スルホ-1,4-イミノフェニレン)(A-2)の合成

ポリ(2-スルホ-1,4-イミノフェニレン)を既知の方法「J」, Am. Chem. Soc., (1991), 113, 2665-2666に従って合成した。得られた重合体のスルホン酸含有量は、芳香環に対して52%であった。この重合体の体積抵抗値は50Ω・cmであった。

【0056】製造例3、導電性重合体(A-3)

ポリ(2-スルホプロピル-1,4-イミノフェニレン)(A-3)の合成

ポリ(2-スルホ-1,4-イミノフェニレン)を既知の方法「J」, Chem. Soc., Chem. Commun., (1990), 180に従って合成した。

【0057】製造例4、導電性重合体(A-4)

ポリ(2-スルホプロピル-2,5-チエニレン)(A-4)の合成

ポリ(2-スルホプロピル-2,5-チエニレン)を既知の方法「第39回高分子学会予稿集, 1990, 561」に従って合成した。

【0058】製造例5、導電性重合体(A-5)

ポリ(2-カルボニル-1,4-イミノフェニレン)

(A-5)の合成

2-アミノアニソール-4-カルボン酸100mmolを25℃で4mol/Lのアンモニア水溶液に攪拌溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃で12時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末10gを得た。

【0059】製造例6、ビニル系重合体エマルション(B-1)

脱イオン水233部、アデカリアソープSE-10N(旭電化工業製)3部、エマルゲン985(花王製ノニオン系界面活性剤、HLB=18.9)6部を攪拌機、コンデンサー、温度制御装置、滴下ポンプおよび窒素導入管を備えたフラスコに仕込み、攪拌混合した。さらに、メタクリル酸メチル(以下MMA)40部、アクリル酸n-ブチル(以下BA)28部、アクリル酸2-エチルヘキシル(以下EHA)30部、メタクリル酸(以下MAA)2部からなる混合物100部のうちの20部を仕込み、攪拌しながら80℃に昇温した後に、窒素雰囲気下で、過硫酸カリウム(以下KPS)0.5部を添加した。30分間反応させた後、先の単体混合物100部のうち残り80部を2時間かけて滴下重合した。滴下終了後、80℃で1時間保持して、ビニル系重合体エマルション(B-1)を得た。得られたエマルションの固形分は32%であった。

【0060】製造例7、ビニル系重合体エマルション(B-2及びB-3)

単体組成、界面活性剤を表1に記載した様に変更した以外は、製造例6(B-1)と同様に重合を行い、ビニル系重合体エマルション(B-2及びB-3)を得た。

【0061】製造例8、ビニル系重合体エマルション(B-4)

脱イオン水200部、アデカリアソープSE-10N(旭電化工業製)3部を攪拌機、コンデンサー、温度制御装置を備えたフラスコに仕込み、完全に溶解させた。一度攪拌を停止して、MMA30部、EHA10部、BA44部、MAA16部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部、n-ドデシルメルカプタン5部を加えて再度攪拌を開始し、75℃に昇温した後、反応温度を75~80℃に維持する様に3時間反応させた。その後90℃に昇温して1時間維持した。反応物を目盛り80μmの篩にて濾過し、乾燥してビニル系重合体(1)を得た。表2に得られたビニル系重合体(1)の特性を示す。

【0062】ビニル系重合体(1)100部、脱イオン水410部を攪拌機、コンデンサー、温度制御装置、滴下ポンプおよび窒素導入管を備えたフラスコに仕込んだ。攪拌しながら、28%アンモニア水10部を添加して30分間攪拌を続け、さらに80℃昇温して1時間攪拌して、ビニル系重合体(1)の水性液を得た。温度を

80℃に保ったまま、窒素雰囲気下で、KPS0.5部を添加した後、あらかじめ、MMA20部、BA60部、メタクリル酸グリシジル(以下GMA)10部、アデカリアソープSE-10N(旭電化工業製)5部、脱イオン水50部の混合物を攪拌して調製したプレエマルションを1時間かけて滴下重合した。滴下終了後、80℃でさらに1時間保持して、ビニル系重合体エマルション(B-3)を得た。得られたエマルションの固形分は31%であった。

【0063】製造例9、ビニル系重合体エマルション(B-5及びB-6)

単体組成、を表2に記載した様に変更した以外は、製造例8(B-4)と同様に重合を行い、ビニル系重合体エマルション(B-5及びB-6)を得た。

【0064】実施例1~5

ビニル系重合体エマルション30部を攪拌しながら、水溶性導電性ポリマーの10%水溶液10部を添加し、導電性組成物を得た(導電性重合体の固形分=ビニル系重合体の固形分=10/90)。得られた導電性組成物の特性を表3に示す。

【0065】実施例6~10

ビニル系重合体エマルション30部(ビニル系重合体の固形分=9部)を表3に示した量のエマルゲン985(花王製ノニオン系界面活性剤、HLB=18.9)及び/または変性PVA MP-103(クラレ(株)製変性PVA)を添加し、1時間攪拌した。さらに攪拌しながら、導電性重合体(A-1)の10%水溶液10部(導電性重合体の固形分=1部)を添加し、導電性組成物を得た。得られた導電性組成物の特性を表3に示す。

【0066】比較例1及び3

ビニル系重合体エマルション30部を攪拌しながら、導電性重合体(A-1)の10%水溶液10部を添加し、導電性組成物を得た(導電性重合体の固形分=ビニル系重合体の固形分=10/90)。得られた導電性組成物の特性を表3に示す。

【0067】比較例2及び4

ビニル系重合体エマルション30部(ビニル系重合体の固形分=9部)を表3に示した量のエマルゲン985(花王製ノニオン系界面活性剤、HLB=18.9)及び/または変性PVA MP-103(クラレ(株)製変性PVA)を添加し、1時間攪拌した。さらに攪拌しながら、導電性重合体(A-2)の10%水溶液10部(導電性重合体の固形分=1部)を添加し、導電性組成物を得た。得られた導電性組成物の特性を表3に示す。

【0068】実施例および比較例における性能の評価は以下に示す方法を用いて行った。

(1) 配合安定性: 導電性組成物の配合直後の安定性を目視評価した。

○ 凝集物なし

△ 凝集物生成

※ 導電性重合体水溶液添加中に凝固

(2) 導電体外観：配合した導電性組成物をガラス板上にバーコートにより塗布し、室温で1時間乾燥後、100℃で1時間加熱し、膜厚10μmの試験導電体を作製した。試験導電体の外観を目視評価した。

○ 平滑で透明性良好

※ 表面が凸凹で不透明

【0069】(3) 導電性：導電性被覆面の表面抵抗をハイレスター「三菱化学(株)社製 MCP-TEST

ER」を用いて2端子方にて測定した。

(4) 柔軟性：配合した導電性組成物を発泡ポリエチレンに含浸塗布し、80℃で2時間加熱し、試験片を作成した。試験片に荷重1kgにより縮め、荷重をやめ伸ばしの伸縮を100回繰り返した後の導電性を測定した。

○ 導電性変化なし

※ 導電性消失

【0070】

【表1】

	ビニル系重合体エマルジョン		
	B-1	B-2	B-3
MMA	40	43	70
BA	28	25	28
EHA	30	30	—
MAA	2	2	2
ガラス転移温度	8.4	13	61
固形分(%)	32	32	32

ホモポリマーのガラス転移温度：

MMA：105℃、

BA：-54℃、

EHA：-70℃、

MAA：130℃

【0071】

【表2】

		ビニル系重合体エマルジョン		
		B-4	B-5	B-6
ビニル系重合体(I)	MMA	30	34	64
	BMA	10	36	10
	BA	41	14	10
	MAA	16	15	16
ビニル重合性単量体(II)	MMA	20	30	50
	BA	60	60	40
	GMA	10	10	10
ビニル系重合体(I)の酸価(mgKOH/g)		104	104	104
ビニル系重合体(I)の重量平均分子量		10000	10000	9000
ビニル系重合体Tg		8.8	14.5	61
エマルジョン固形分(%)		31	30	30

ホモポリマーのガラス転移温度：GMA：74℃

酸価：ビニル重合体1gに含まれる酸性基を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数

重量平均分子量：GPCを用いて測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量

【0072】

【表3】

	可溶性導電性 ポリマー	重合体 [79/12]	界面活性剤 *1	ポリビニル アルコール*2	配合安定性	導電体外観	表面抵抗 (Ω)	柔軟性 評価
実施例1	A-1	B-1	—	—	○	○	1×10 ⁷	○
2	A-2	B-1	—	—	○	○	7×10 ⁷	○
3	A-3	B-1	—	—	○	○	1×10 ⁸	○
4	A-4	B-1	—	—	○	○	9×10 ⁷	○
5	A-5	B-1	—	—	○	○	2×10 ⁸	○
6	A-1	B-2	0.3	—	○	○	3×10 ⁷	○
7	A-1	B-4	0.3	—	○	○	2×10 ⁷	○
8	A-1	B-4	0.3	0.3	○	○	4×10 ⁷	○
9	A-1	B-5	0.3	—	○	○	3×10 ⁷	○
10	A-1	B-5	0.3	0.1	○	○	5×10 ⁷	○
比較例1	A-1	B-3	—	—	×	×	測定不可	測定不可
2	A-2	B-3	0.3	—	○	○	5×10 ⁸	×
3	A-1	B-6	—	—	×	×	測定不可	測定不可
4	A-2	B-6	0.3	0.1	○	○	5×10 ⁸	×

*1界面活性剤：花子社製ノニオン系界面活性剤（商品名エマルゲン985＝HLB18.9）

*2ポリビニルアルコール：クラレ社製変性ポリビニルアルコール（商品名MP 103）

界面活性剤、ポリビニルアルコール添加量はビニル重合体エマルション固形分9部に対する比率（部）

【0073】

【発明の効果】本発明の導電性組成物は、配合時、保存時の安定性に優れ、透明性、平滑性、導電性等の良好な柔軟性導電体を形成し得るものであり、柔軟な基材に導

電体を形成した後に基材を伸縮、変形させてもクラックによる導電性低下を生じない柔軟性導電体を得られ、工業上非常に有益なものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 65/00

71/02

71/02

79/00

79/00

Z

101/00

101/00

101/14

101/14

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

5/14

5/14

A

Fターム(参考) 4J002 BC02X BE02Z BG01X BG04X
 BG05X BG10X BG12X BG13X
 BH00X BX11X CD19X CE00W
 CH05Y CH00W CM05W DE026
 EC036 EC046 ED026 EE036
 EP016 EV026 FD206 FD31Y
 GH00 GQ02 HA07
 4J011 AA05 AA07 BA04 BA05 DA01
 KA20 KA29 KB14 KB29 KB30
 PA69 PB40 PC02
 4J026 AA43 AA45 AA53 AC23 BA26
 BA27 BA30 BB02 DA03 DA12
 DB04 DB14 FA04 GA06 GA08
 GA09 GA10
 5G301 DA28 DA42 DD01 DD02
 5G307 FA01 FA02 FB03 FC03 FC10
 GA05 GC02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.